

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月 7日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-103506  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-103506]



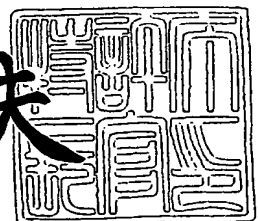
出願人 株式会社イデアルスター  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 IDEAL0006

【提出日】 平成15年 4月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明の名称】 ガス原子内包フラーレンの製造装置及び製造方法並びに  
ガス原子内包フラーレン

【請求項の数】 42

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区小鶴 2-5-32

    【氏名】 畠山 力三

【発明者】

    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区山手町 27番地の 11 グリーンコー  
        ト山手町 602号

    【氏名】 平田 孝道

【特許出願人】

    【持分】 001/002

    【識別番号】 502344167

    【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区小鶴 2-5-32

    【氏名又は名称】 畠山 力三

【特許出願人】

    【持分】 001/002

    【識別番号】 502344178

    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目 6番地の 3

    【氏名又は名称】 株式会社イデアルスター

    【代表者】 笠間 泰彦

## 【代理人】

【識別番号】 100088096

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 福森 久夫

【電話番号】 03-3261-0690

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007467

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214600

【包括委任状番号】 0213743

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス原子内包フラーレンの製造装置及び製造方法並びにガス原子内包フラーレン

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内包対象原子を有するガスを内部に導入するためのガス導入口を有し、プラズマを生成するためのプラズマ生成室と、

前記プラズマ生成室と連通し、プラズマ流中へフラーレンを導入できるようにした真空容器と、

を有し、

前記プラズマ流中の電子のエネルギーを制御するための手段を該真空容器内の該プラズマ生成室側に設けたことを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 2】 前記電子のエネルギーを 10 eV 以下に制御するようにしたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 3】 前記電子のエネルギーを 5 eV 以下に制御するようにしたことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 4】 前記プラズマ流の下流側に、正のバイアス電圧が印加された電位体が配置されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 5】 前記電位体は、半径方向に分割されていることを特徴とする請求項 4 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 6】 前記分割された電位体のそれぞれに異なる電圧が印加されるようにしたことを特徴とする請求項 6 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 7】 前記電位体は基体であることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 8】 前記電位体は網目状体であることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 9】 前記網目状体の下流側に、生成したガス原子内包フラーレンを収納する収納容器を設けたことを特徴とする請求項 8 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 10】 前記収納容器は、着脱自在であることを特徴とする請求項 9 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 11】 前記プラズマ生成室は絶縁性材料からなり、その外周部にコイルが巻かれ、該コイルに高周波電流を流すようにしたことを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 12】 一対のコイルを螺旋状に巻き、該一対のコイルに位相が異なる RF 電流を流すようにしたことを特徴とする請求項 11 記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 13】 前記プラズマ生成室の外周部に第 1 のコイルを螺旋状に巻き、該一対のコイルに位相が異なる RF 電流を流すようにしたことを特徴とする請求項 11 記載のガス内包フラーレンの製造装置。

【請求項 14】 前記バイアス電圧は可変であることを特徴とする請求項 2 乃至 13 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 15】 前記バイアス電圧は、分割された電位体の中心部に配置された部分へ  $-5\text{ V} < \Delta \phi_{ap} < 20\text{ V}$  のバイアス電圧  $\Delta \phi_{ap}$  を印加するようにしたことを特徴とする請求項 5 乃至 14 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 16】 中心部に配置された電位体の直径は、前記プラズマ流の直径の  $0.5 \sim 1.0$  であることを特徴とする請求項 5 乃至 15 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 17】 前記電位体の手前にプラズマ流中におけるフラーレンイオンと内包対象原子イオンの分布を測定するための手段を設けておき、該手段からの信号に基づき、印加するバイアス電圧を制御するようにしたことを特徴とする請求項 2 乃至 15 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 18】 前記真空容器内において、該プラズマ流の途中に、該プラズマ流の内直径の  $2.5 \sim 3.0$  倍の直径を有する筒を設けたことを特徴とする

請求項 1 乃至 17 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 19】 前記筒の下流側端から前記電位体までの距離  $l_d$  と、前記筒の長さ  $l_c$  との関係を、 $l_d \geq 2 l_c$  としたことを特徴とする請求項 17 記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 20】 前記内包対象原子は水素原子乃至窒素原子であることを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 21】 少なくとも前記筒の下流側端から下流側における前記真空容器の壁を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項 17 乃至 19 のいずれか 1 項記載の内包フラーレンの製造装置。

【請求項 22】 前記プラズマ生成室乃至真空容器の内面をクロム酸化物を主成分とする不動態膜で構成することを特徴とする請求項 1 乃至 21 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造装置。

【請求項 23】 請求項 1 乃至 22 のいずれか 1 項記載の製造装置を用いることを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 24】 内包対象原子を有するガスをプラズマ生成室に導入する工程と、

該プラズマ生成室においてプラズマを生成する工程と、

前記プラズマ生成室と連通する真空容器中にフラーレンを導入する工程と、

プラズマ流中の電子のエネルギーを制御し、該電子を前記フラーレンに付着させる工程と、

を有することを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 25】 前記電子のエネルギーを  $10 \text{ eV}$  以下に制御することを特徴とする請求項 24 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 26】 前記電子のエネルギーを  $5 \text{ eV}$  以下に制御することを特徴とする請求項 24 又は 25 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 27】 前記プラズマ生成室は絶縁性材料から構成し、その外周部にコイルを巻き、該コイルに高周波電流を流すことを特徴とする請求項 24 乃至 27 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 28】 一对のコイルを螺旋状に巻き、該一对のコイルに位相が異

なる RF 電流を流すことを特徴とする請求項 27 記載のガス内包フラーレンの製造方法。

【請求項 29】 前記プラズマ生成室の外周部に第 1 のコイルを螺旋状に巻き、該一対のコイルに位相が異なる RF 電流を流すことを特徴とする請求項 27 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 30】 前記真空容器内のプラズマ流の下流側において、フラーレンイオンと内包対象原子のイオンとの相対速度が小さくすることを特徴とする請求項 24 乃至 29 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 31】 前記真空容器内のプラズマ流の下流側に、正のバイアス電圧が印加された電位体を設けておくことを特徴とする請求項 1 乃至 30 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 32】 フラーレンイオンの濃度が、プラズマ流の中心にそのピークを有する分布となるようにすることを特徴とする請求項 24 乃至 31 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 33】 前記電位体は、半径方向に分割されており、分割された電位体のそれぞれに異なる電圧が印加されるようにしたことを特徴とする請求項 31 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 34】 前記電位体は基体であることを特徴とする請求項 31 乃至 33 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 35】 前記電位体は網目状体であることを特徴とする 31 乃至 33 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 36】 前記網目状体の下流側に、生成したガス原子内包フラーレンを収納する収納容器を設けることを特徴とする請求項 35 記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 37】 前記真空容器の初期真空度を  $10^{-4}$  Pa 以下とすることを特徴とする請求項 24 乃至 36 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンの製造方法。

【請求項 38】 請求項 24 乃至 37 のいずれか 1 項記載の方法により製造されたことを特徴とするガス原子内包フラーレン。

【請求項 39】 フラーレンの内部に水素イオン又は窒素イオンを内包することを特徴とするガス原子内包フラーレン。

【請求項 40】 外部に修飾基が付着していないことを特徴とする請求項 39 記載のガス原子内包フラーレン。

【請求項 41】 請求項 38 乃至 40 のいずれか 1 項記載のガス原子内包フラーレンを導電性高分子に含むことを特徴とする電子素子。

【請求項 42】 前記電子素子は、太陽電池又は光センサであることを特徴とする請求項 41 記載の電子素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ガス内包フラーレンの製造方法及び製造装置並びにガス内包フラーレンに係る。

【0002】

【発明の背景】

【非特許文献 1】 プラズマ・核融合学会誌 第 75 巻第 8 号 1999 年 8 月

内包フラーレンの製造技術としては、非特許文献 1 に図 4 に示す技術が提案されている。

【0003】

この技術は、真空容器内において、内包対象原子のプラズマ流に、フラーレンを噴射し、プラズマ流の下流に配置した電位体に内包フラーレンを堆積させることにより内包フラーレンを製造する技術である。

【0004】

この技術によれば、低温において、収率よく内包フラーレンを製造することが可能となる。

【0005】

しかし、この技術においては、プレートの中心部においては内包率が良くないという問題点を有している。すなわち、内包フラーレンはほとんどプラズマ流の



半径方向外側の部分に堆積しており、プラズマ流の半径方向内側には内包フラーレンはほとんど堆積しないという問題点を有している。

#### 【0006】

また、近時、内包フラーレンの各種有用性が着目され、より収率性良く内包フラーレンを製造することが可能な技術が望まれている。

また、上記技術は、金属内包フラーレンに関する技術であり、現在、ガス原子内包フラーレンに関する技術は知られていない。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、より収率性よく内包フラーレンを製造することが可能な内包フラーレンの製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のガス原子内包フラーレンの製造装置は、内包対象原子を有するガスを内部に導入するためのガス導入口を有し、プラズマを生成するためのプラズマ生成室と、

前記プラズマ生成室と連通し、プラズマ流中へフラーレンを導入できるようにした真空容器と、

を有し、

前記プラズマ流中の電子のエネルギーを制御するための手段を該真空容器内の該プラズマ生成室側に設けたことを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造装置である。

本発明のガス原子内包フラーレンの製造方法は、内包対象原子を有するガスをプラズマ生成室に導入する工程と、

該プラズマ生成室においてプラズマを生成する工程と、

前記プラズマ生成室と連通する真空容器中にフラーレンを導入する工程と、プラズマ流中の電子のエネルギーを制御し、該電子を前記フラーレンに付着させる工程と、

を有することを特徴とするガス原子内包フラーレンの製造方法である。

本発明のガス原子内包フラーレンは、フラーレンの内部に水素イオン又は窒素イオンを内包することを特徴とするガス原子内包フラーレンである。

#### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】

図1に本発明の実施の形態に係る内包フラーレンの製造装置を示す。

#### 【0010】

この装置は、内包対象原子を有するガス630を内部に導入するためのガス導入口650を有するプラズマを生成するためのプラズマ生成室611と、

前記プラズマ生成室611と連通し、プラズマ流660中へフラーレン651を内部に導入できるようにした真空容器610と、  
を有し、

前記フラーレン651に電子が付着可能なエネルギーとなるように前記プラズマ中の電子のエネルギーを制御するための手段（エネルギー制御手段）604を該真空容器610内の該プラズマ生成室611側に設けた。

以下により詳細に説明する。

#### 【0011】

本例においては、プラズマ生成室611は絶縁性材料（例えば石英）から構成している。そして、プラズマ生成室の外周には、コイルが巻回してある。このコイルに高周波電流を流す。

#### 【0012】

コイルの巻回方法としては、図2に示すように、一対のコイル6a、6bを螺旋状に巻き、該一対のコイル6a、6bに位相が異なるRF<sub>1</sub>、RF<sub>2</sub>電流を流すようにすることが好ましい。

#### 【0013】

本例によれば、第1コイルエレメント6aと第2コイルエレメント6bとに、たとえば位相が180°ずらされて高周波電力が供給されているので、双方のコイルエレメント6a、6b間にはより大きな電界差が生じることになる。したがって、プラズマ生成室611内において発生するプラズマはその全域においてより高密度なものになり、これによりイオンやラジカルなどの生成物の生成効率が

一層向上して、真空容器 610 内のフラーレンに付着する電子の数が多くなる。

#### 【0014】

あるいは、図 3 に示すように、一対の放電コイルをなす第 1 コイルエレメント 16 と第 2 コイルエレメント 17 とが並列状態にされて螺旋状に巻き付けられ、前記第 1 および第 2 コイルエレメントに位相が相互に異なる高周波電力がそれぞれ印加するようにしてもよい。

#### 【0015】

本例によれば、一方側の第 1 放電コイル 16 と他方側の第 2 放電コイル 17 とのそれぞれに高周波電力が供給されるので、双方の放電コイル 16, 17 間に大きな電界差が生じ、プラズマ発生室 3 内の中央部において発生するプラズマがより高密度なものになる。

#### 【0016】

かかる構成により  $10^{17} / \text{cm}^{-3}$  以上の高密度のプラズマ流が得られる。電子温度は 20 eV 以下、さらには 10 eV 以下のプラズマを容易に生成することが可能となる。また、アスペクト比が高いプラズマが容易に得られる。すなわち、真空容器内に続くプラズマ流が得られる。

#### 【0017】

RF<sub>1</sub>、RF<sub>2</sub>としては、例えば、1 kHz ~ 200 MHz のものを使用すればよい。また、0.1 kW 以上の電力を用いればよい。

#### 【0018】

プラズマ生成室 611 には真空容器 610 が接続されている。

真空容器 610 のプラズマ生成室 611 側には磁界 B<sub>1</sub> を発生させるための手段（電磁コイル）603 が設けてある。生成したプラズマは電磁コイル 603 により形成された均一磁場（ $B = 2 \sim 7 \text{ kG}$ ）に沿って真空容器 610 内の軸方向に閉じ込められる。この磁界のためプラズマは閉じ込められ高密度のプラズマ流 660 が得られる。

#### 【0019】

真空容器 610 にはフラーレンを内部に導入するための手段 606 が設けられている。例えば、るつぼ内にフラーレンを収納しておき、昇華によりフラーレン

651を導入すればよい。

#### 【0020】

フラーレンの導入口と、プラズマ生成室611の間にはプラズマ中の電子エネルギーを制御するための手段604が設けられている。制御手段604は、網目状グリッドを設けておき、そのグリッド604に負の電位を与えればよい。グリッド604は電源641が接続されている。この電位は可変としてもよい。また、グリッド604の下流側（図面上右側）における電子のエネルギーを測定し、そのエネルギーに基づき電位を自動あるいは手動制御してもよい。

#### 【0021】

グリッド604の下流側における電子のエネルギーは10 eV以下とすることが好ましく、5 eV以下とすることがより好ましい。グリッドに印加する電位により制御することにより所望する電子のエネルギーが得られる。かかる電子エネルギーとすることによりプラズマ流中の電子はフラーレン651に容易に付着する。従って、マイナスのフラーレンイオンを高濃度に得ることができる。なお、制御の困難性の観点から下限としては0.5 eVが好ましい。また、20 eVを超えると電子は、フラーレン中の電子を逆にたたき出してしまう。

#### 【0022】

プラズマ流660の下流側には電位体として基板609が設けられている。この電位体609には、正のバイアス電圧を印加することが好ましい。正のバイアス電圧を印加すると、マイナスイオンフラーレンと、プラスイオンの被内包対象原子との相対速度が小さくなる。相対速度を小さくすることにより、両イオンの間にはクーロン相互作用が働き被内包対象原子はフラーレンの内部に入る。

#### 【0023】

真空容器613内にプラズマ測定用のプローブを設けておき、マイナスイオンフラーレンと被内包対象原子との速度を算出しながら内包化を図ることが好ましい。相対速度が小さくなるように電位体609に印加する電圧を制御することが好ましい。

#### 【0024】

プラズマ生成室611の直径がほぼプラズマ流の直径となる。従って、プラズ

マ流の径はプラズマ生成室 650 の直径を変えることにより、装置の大きさなどに対応させて適宜の大きさに任意に選択することができる。また、均一磁場 B1、B2 の磁界強度を変えることによってもプラズマ流 660 の径を変えることができる。

#### 【0025】

なお、真空容器 610 の外周には冷却手段（図示せず）を設けてある。冷却手段により真空容器 610 の内壁は冷却され、真空容器 610 の内壁において中性ガス分子をトラップするようにしてある。中性ガス分子を内壁にトラップすることにより不純物を含まないプラズマが生成可能となり、電位体 609 上に純度の高い内包フラーレンを得ることが可能となる。特に、筒 607 を設けた場合はその筒 607 の下流側端から電位体 5 までの間の真空容器 610 の内壁を少なくとも冷却するようにすることが好ましい。真空容器 610 の内壁温度としては、室温以下とすることが好ましく、0℃以下とすることがより好ましい。かかる温度とすることにより中性分子のトラップが行われやすくなり、より高純度の内包フラーレンを高い収率で得ることが可能となる。

#### 【0026】

本例では、プラズマ流 660 の途中にプラズマ流 660 を覆うように、銅製の筒 607 を設けてある。この筒 607 には孔が設けてあり、この孔からフラーレンをプラズマ流 660 中に導入する。その際、筒 607 は再昇華可能な温度に加熱しておくことが好ましい。400～450℃が好ましい。筒 607 に導入された後にプラズマ中でイオン化されずに内面に付着したフラーレンは再昇華される。

#### 【0027】

筒 607 の内直径としては、プラズマ流 610 の直径の 2.5～3.0 倍とすることが好ましい。より好ましくは 2.7～2.8 倍である。

#### 【0028】

2.5 未満では、プラズマ流 610 と筒 607 との相互作用が大きくなり、プラズマ保持が低下する。ひいては内包フラーレンの収率が減少してしまう。

#### 【0029】

3. 0を超えると、プラズマの持続時間が短くなる。ひいては内包フラーレンの収率が低下してしまう。

非特許文献1に開示された装置においては、装置ごとに収率が異なっていた。本発明者は、筒の内直径が収率に影響することを見出した。特に、プラズマ流610の直径と筒607との直径との間の関係に依存することを見出したのである。さらに、2.5～3.0というある限られた範囲において収率が著しく高くなることを見出したのである。

#### 【0030】

筒607に設けられたフラーレンを導入する際におけるフラーレンの導入角度の拡がり角度 $\theta$ としては、90～120℃が好ましい。 $\theta$ をこの範囲とすることによりプラズマへのフラーレンの導入が高効率化し、内包フラーレンの収率が向上する。なお、 $\theta$ を変化させるためには、例えばフラーレンの導入ノズルの径と長さとの比を変えればよい。

#### 【0031】

なお、図1に示す例では、フラーレンは、図面上下方から導入しているが、図面上の側面から導入してもよい。また、両方から導入してもよい。

また、筒607は全体が同じ直径でなくともよい。フラーレン導入口からプラズマ流下流に向かい直径が減少するようにすることが好ましい。

#### 【0032】

フラーレンの導入速度は、フラーレン昇華用オープンの温度上昇率により制御すればよい。温度上昇率としては、100℃/分以上が好ましい。上限としては、突沸が生じない温度上昇率である。

#### 【0033】

真空容器610内において、分割電位体5の手前側には、イオン分布を測定するためのイオン測定用プローブ14が設けてある。プローブ14からの信号は、プローブ回路15及びコンピュータ16に送られ、信号に基づき、分割電位体5に印加するバイアス電圧を制御するようになっている。

#### 【0034】

プラズマ流2の端には、分割電位体5が導入手段（保持手段）6により保持さ

れている。

#### 【0035】

本例では、分割電位体 5 は図 4 に示すように、同心円状に分割されている。図 4 に示す例では、3 つの分割電位体 5 a, 5 b, 5 c に分割されている。すなわち、中心部の分割電位体 5 a は円形をなし、この分割電位体 5 a の外周には、分割電位体 5 a とは電氣的に絶縁されてリング状の分割電位体 5 b, 5 c が配置されている。なお、分割電位体の数は 3 つに限定するものではなく、2 つでもよいし 4 つ以上でもよい。それぞれの分割電位体 5 a, 5 b, 5 c には、バイアス電圧を独立に印加することができるように、バイアス印加手段 7 a, 7 b, 7 c が設けられている。なお、分割電位体の形状は、真空容器 613 の形状に制限がなければ円形乃至円状リングに限らず、例えば四角形乃至四角形状リングあるいはその他の形状でもよい。

#### 【0036】

中心部の分割電位体 5 a の直径は、プラズマ流 660 の直径より小さくすることが好ましい。0.5~1.0 とすることが好ましい。この範囲とすることにより内包フラーレンの収率が著しく向上する。

#### 【0037】

中心部の分割電位体 5 a にはフラーレンイオンがプラズマ流 660 の中心にその濃度のピークを有する分布となるようにすることが好ましい。それにより内包率を高くすることができる。そのためにはバイアス電圧を制御すればよい。最適バイアス電圧は内包対象原子、フラーレンの種類その他の成膜条件によって変化するが予め実験により把握しておけばよい。

#### 【0038】

例えば、内包対象原子として水素乃至窒素を用い、フラーレンとして C<sub>60</sub> を用いる場合には、中心部の分割電位体 5 には、 $-5\text{ V} < \phi_{ap} < +20\text{ V}$  のバイアス電圧を印加することが好ましい。 $0\text{ V} \leq \phi_{ap} \leq +18\text{ V}$  が特に好ましい。

#### 【0039】

中心部の分割電位体 5 a 以外の分割電位体 5 b, 5 c は浮遊電位状態にしてもよい。浮遊状態の場合であっても、分割電位体 5 b の部分には、従来にお

けると同様の量の内包フラーレンが堆積する。従って、中心部の分割プレート 5 a において収率が高くなった分全体としての収率が高くなる。

#### 【0040】

もちろん、成膜条件の変動により、分割電位体 5 b に対応する部分のフラーレンイオンの密度が低くなる場合は、分割電位体 5 b にもバイアス電圧を印加してフラーレンイオンの密度を高くしてもよい。成膜中に、イオン測定用プローブ 1 1 により耐えず分布を測定し、コンピューター 1 6 により分割電位体 5 b、5 c へ印加するバイアス電圧を自動的に制御すればよい。分割電位体 5 a への印加の自動制御も同様である。

#### 【0041】

真空容器 6 1 0 には、ポンプ 1 0 が設けられ、真空容器 6 1 0 内を真空に排気可能となっている。真空容器 6 1 0 内の初期真空度は  $10^{-4}$  Pa 以下が好ましい。

#### 【0042】

$10^{-6}$  Pa 以下がより好ましい。 $10^{-6}$  Pa より低真空の場合には、内包フラーレンの外部に  $\text{OH}^-$  基が一つ付着する。 $\text{OH}^-$  基が付着した内包フラーレンは化学的に安定である。従って、保存性が良好である。一方、 $10^{-6}$  Pa より高真空の場合には、 $\text{OH}^-$  基が付着しない内包フラーレンが得られる。この内包フラーレンにおける内包原子はイオン原子である。その理由は明らかではない。

#### 【0043】

なお、真空容器 6 1 3 乃至筒 6 0 7 の表面にクロム酸化物からなる不動態膜（鉄酸化物を実質的に含まない不動態膜）を形成しておくことが好ましい。その他に、酸素、あるいは水分の付着が少なく、また、付着しても脱離が容易な膜を形成することが好ましい。また、導入するガス中における不純物（特に、水分、酸素）の濃度を 10 ppb 以下とすることが好ましい。より好ましくは 1 ppb 以下、さらに好ましくは 100 ppt 以下である。

#### 【0044】

本発明におけるフラーレンとしては、例えば、 $\text{C}_n$  において、 $n < 50$  以上、



特に  $n = 60, 70, 74, 82, 84, \dots$  があげられる。

#### 【0045】

前記筒の下流側端から前記電位体までの距離  $l_d$  と筒の長さ  $l_c$  との関係を、 $l_d \geq 2l_c$  とした場合には、電位体上に堆積する膜中における中性フラーレンの濃度を一層低くすることができる。すなわち、膜中における内包フラーレンの濃度をより一層高くすることが可能となる。

#### 【0046】

(実施の形態 2)

図 5 に第 2 の実施の形態を示す。

#### 【0047】

第 1 の実施の形態においては、電位体は、基板であった。本例では、電位体として網状体 680 を用いている。分割して用いることが好ましい点等は第 1 の実施の形態と同様である。

#### 【0048】

第 1 の実施の形態においては、内包フラーレンは基板上に堆積する。それに対して、本例では、内包フラーレンは網状体 680 を通過する。網状体 680 の下流側に図 6 に示すように収納容器 690 を設けておけば、内包フラーレンは収納容器 690 内に収納される。

#### 【0049】

第 1 の実施の形態では、基板上に堆積する量には限度があった。従って、その限度で基板を交換する必要があり、連続操業には限界があった。それに対して、本形態においては、収納容器 690 が一杯になるまで連続操業が可能となる。収納容器 690 として任意の大きさのものをを用いれば、原料容器 606 内のフラーレンがなくなるまで連続操業が可能となる。また、原料容器 606 にフラーレンを補給できるようにしておいてもよい。

#### 【0050】

なお、収納容器 690 の直径としては、第 1 の実施の形態における分割基板 5a の直径とすることが好ましい。また、収納容器 690 を二重構造あるいは三重構造としてもよい。それぞれの直径は、第 1 の実施の形態における分割基板 5a

, 5b, 5cの直径と同様としてもよい。

#### 【0051】

#### 【実施例】

##### (実施例1)

図1に示す装置を用いての水素内包C<sub>60</sub>フラーレン(「H@C<sub>60</sub>」と表記)の形成を行った。

#### 【0052】

本例では、真空容器610は表面にクロム酸化物からなる不動態膜が形成されたステンレスにより構成した。寸法あ、直径100mm、長さ1200mmのものをを用いた。

#### 【0053】

また、プラズマ生成室611として、 $\phi 20$ mmの石英を用いた。図2に示すようにコイルを巻き、位相差180°として13.56MHzの高周波を印加した。

ガスは不純物濃度が10ppb以下の水素ガスを用いた。なお、真空容器610内は、 $1 \times 10^{-4}$ Paとし、磁場強度Bは $B = 0.3$ Tとした。

#### 【0054】

プラズマ流610の途中には、孔を有するステンレス製の筒607を設けた。筒608は、その内径が55mmのものをを用いた。筒13は約400℃に加熱した。

#### 【0055】

次いで、筒607の孔からフラーレンを導入した。

#### 【0056】

一方、分割電位体として3分割タイプのものをを用いた。中心部の分割プレート5aの直径は14mm、その外側の分割電位体5bの直径は32mm、さらに外側の分割電位体の直径は50mmとした。

#### 【0057】

中心部の分割電位体5aにはバイアス電圧 $\Delta \phi_{ap}$ ( $= \phi_{ap} - \phi_s$ )として $\Delta \phi_{ap} = 5$ Vを印加した。分割電位体5b、5cは浮遊電位の状態とした。な

お、 $\phi_{ap}$  は直流電圧、 $\phi_s$  はプラズマ空間電位である。

【0058】

イオン測定用プローブにより成膜途中におけるイオン分布を測定したところ、 $C60^-$  は中心領域に集中する結果が得られた。

【0059】

成膜を30分行った後、分割電位体上に堆積した内包フラーレン（本例では  $H@C60$ ）含有薄膜を分析した。中心部における分割電位体5a上には内包フラーレンが高い含有率で形成されていた。また、中心部の外側における分割電位体5b上には内包フラーレン含有の堆積膜が認められた。

【0060】

得られた内包フラーレンを大気にさらすことなく分析したところ、フラーレンの外側にはOH基が一つ付着していた。OH基が一つだけ付着しているということは、内包フラーレンは一価の正イオン状態にあると考えられ、正イオン状態にしているものは、内包されたH原子が $H^+$ であることを示すものである。ただ、OH基が付着しているため内包フラーレン全体としては中性であった。

【0061】

（実施例2）

本例では、筒607の径の影響を調べた。

筒607の内径Dを30mm、40mm、48mm、50mm、60mm、70mm、80mm、100mmとし、実施例1と同様の成膜を行ない、内包フラーレンの収率を調べた。

【0062】

実施例1の場合（ $D_c = 55\text{mm}$ の場合）における中心部の分割電位体上での収率を1とすると次のような収率が得られた。なお、括弧内は、プラズマ生成室の内径との比である。

【0063】

30mm (1.5)	0.6
40mm (2.0)	0.7
48mm (2.4)	0.8

50mm (2.5)	0.95
55mm (2.8)	1
60mm (3.0)	0.95
70mm (3.5)	0.7
80mm (4.0)	0.5
100mm (5.0)	0.5

プラズマ生成室内径との比が2.5～3.0の範囲においては、他の範囲のものに比べると収率が非常に優れていることがわかる。

#### 【0064】

##### (実施例3)

本例では、網状電位体を用いた。

本例においても、実施例2と同様に良好な収率が得られた。また、連続操作が可能であった。

#### 【0065】

##### (実施例4)

本例では、真空容器610内の真空度を $10^{-6}$ Paとした。

得られた内包フラーレンを大気にさらすことなく分析したところ、フラーレンの外側にはOH基は付着していなかった。また、他の修飾基も有していなかった。実施例1においてはOH基が付着していたが、このOH基は製造プロセス中において雰囲気中の水分あるいは酸素に起因するものと考えられる。

#### 【0066】

##### (実施例5)

非内包フラーレン（内部に原子を含まないフラーレン）と、実施例1で製造した内包フラーレンと、実施例4で製造した内包フラーレンとをそれぞれ導電性高分子中にドーバントとして添加した。

#### 【0067】

該導電性高分子を層状として、さらに、電極を形成して電子素子を製造した。なお、実施例4を用いたものは、 $10^{-6}$ Paにおける真空中において電子素子を製造した。

## 【0068】

この電子素子の特性を調べた。特性としては、(光電流) / (暗電流) を調べた。

非内包フラーレン添加

実施例 1 の内包フラーレン添加

実施例 4 の内包フラーレン添加

②の場合は、①の場合に比べ約 1.5 倍の (光電流) / (暗電流) 値が得られた。

③の場合は、①の場合に比べ約 2 倍の (光電流) / (暗電流) が得られた。

従って、②、③の場合における電子素子は、太陽電池、光センサとして有効に用いることができる。

## 【0069】

(実施例 5)

プラズマ生成室におけるコイルの巻き方を図 3 に示す方法により行った。

## 【0070】

他の点は、実施例 1 と同様である。

本例では、実施例 1 の場合よりもより高い内包フラーレンの収率が得られた。

## 【0071】

(実施例 6)

本例では、水素ガスに代えて窒素ガスを用いた。

実施例 1 とほぼ同様の結果が得られた。

## 【0072】

## 【発明の効果】

ガス原子内包フラーレンを収率性よく得ることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の実施の形態に係る内包フラーレンの製造装置を示す概念図である。

## 【図 2】

プラズマ生成室におけるコイルの巻き方の例を示す図である。

## 【図 3】

プラズマ生成室におけるコイルの他の巻き方の例を示す図である。

## 【図 4】

基板からなる電位体の例を示す図である。

## 【図 5】

網目状体からなる電位体の例を示す図である。

## 【図 6】

内包フラーレンの収納容器を示す図である。

## 【図 7】

従来の金属内包フラーレンの製造装置を示す概念図である。

## 【符号の説明】

- 4 プラズマ生成室
- 6、6 a、6 b、16、17 コイル
- 5、5 a、5 b、5 c 分割電位体
- 7 a、7 b、7 c バイアス電圧の印加手段
- 10 排気ポンプ
- 602 コイル
- 603、608 磁界生成手段
- 604 エネルギー制御手段
- 606 内包対象原子オープン
- 607 筒
- 609 電位体 (基体)
- 610 真空容器
- 621、622 高周波電源
- 630 ガス
- 641 電源
- 650 ガス導入口
- 651 フラーレン
- 660 プラズマ流

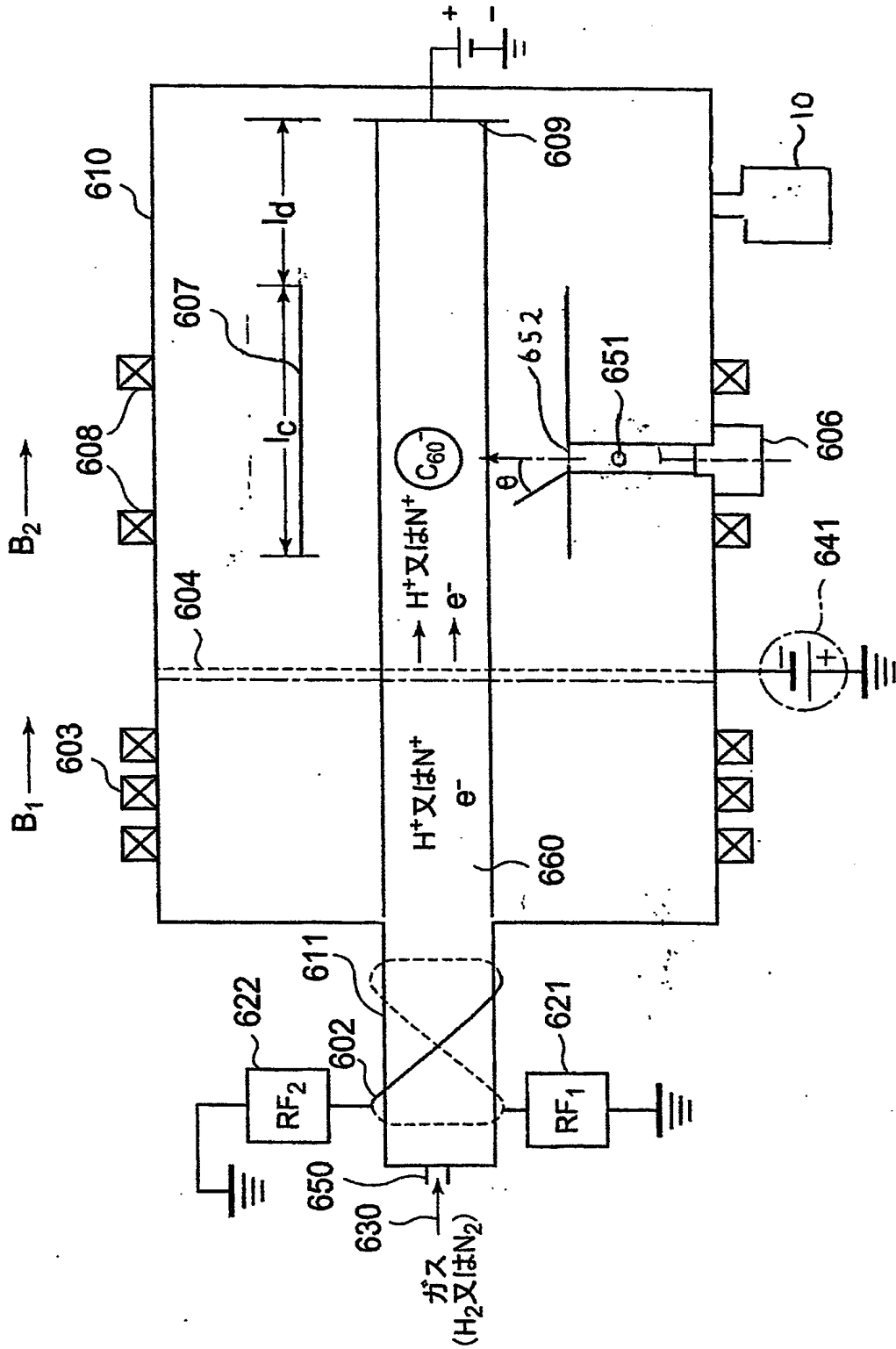
6 8 0 電位体（網目状体）

6 9 0 収納容器

【書類名】

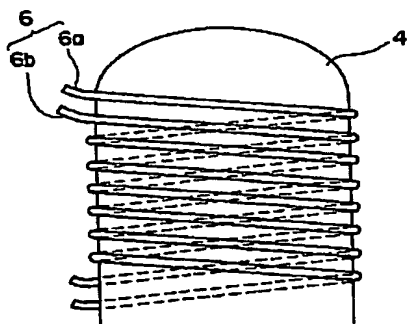
図面

【図 1】

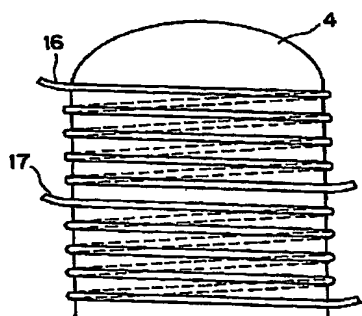




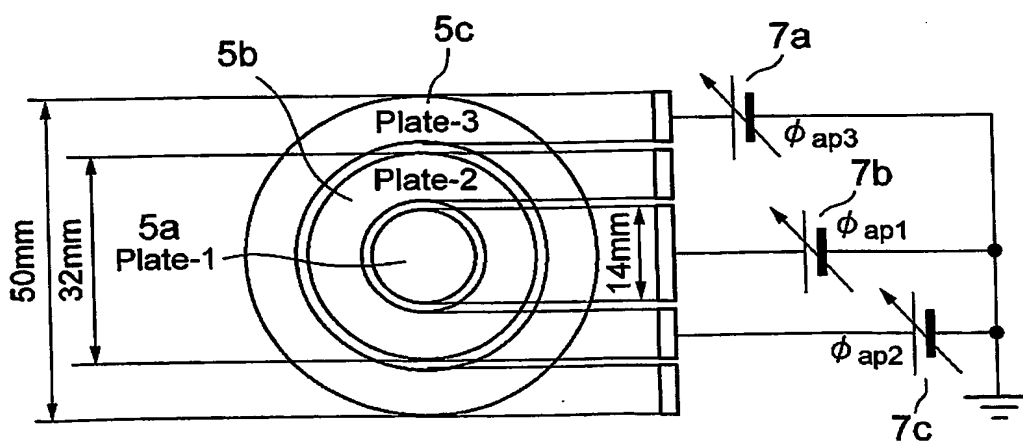
【図 2】



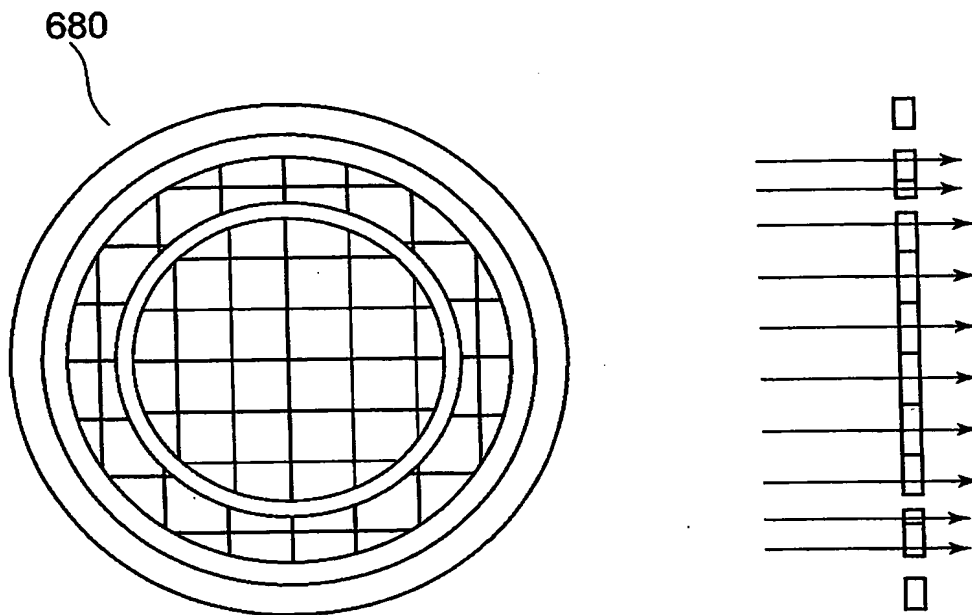
【図 3】



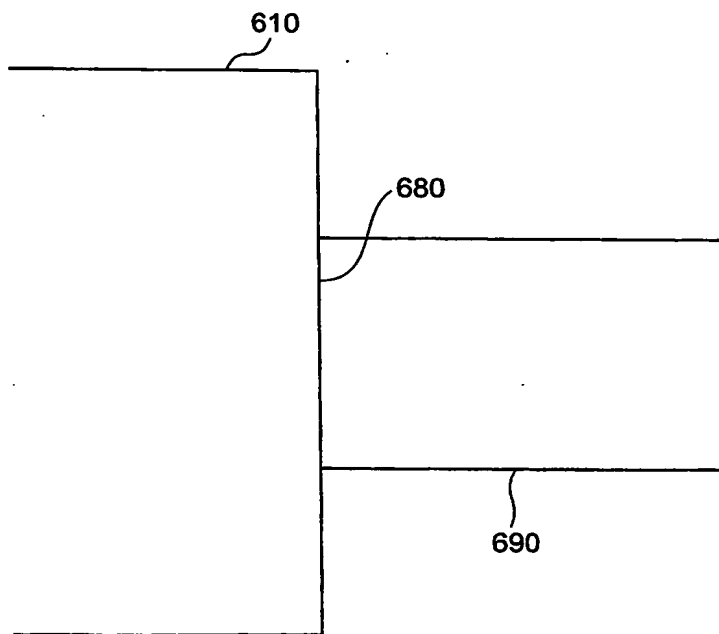
【図 4】



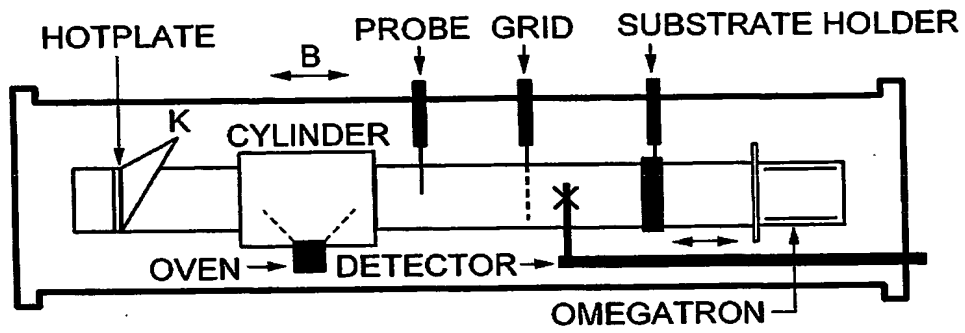
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より収率性よくガス原子内包フラーレンを製造することが可能な内包フラーレンの製造方法及び製造装置を提供すること。

【解決手段】 内包対象原子を有するガス630を内部に導入するためのガス導入口650を有するプラズマを生成するためのプラズマ生成室611と、前記プラズマ生成室611と連通し、プラズマ流660中へフラーレン651を内部に導入できるようにした真空容器610と、を有し、前記フラーレン651に電子が付着可能なエネルギーとなるように前記プラズマ中の電子のエネルギーを制御するための手段（エネルギー制御手段）604を該真空容器610内の該プラズマ生成室611側に設けたことを特徴とする。

【選択図】 図1

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 IDEAL0006  
【提出日】 平成15年11月10日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-103506  
【補正をする者】  
【識別番号】 502344178  
【氏名又は名称】 株式会社イデアルスター  
【代理人】  
【識別番号】 100088096  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 福森 久夫  
【電話番号】 03-3261-0690  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区住吉台東5丁目13-18  
【氏名】 表 研次  
【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区虹の丘4丁目11番地の12  
【氏名】 笠間 泰彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区小鶴2-5-32  
【氏名】 畠山 力三  
【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区山手町27番地の11グリーンコート山手町  
602号  
【氏名】 平田 孝道  
【その他】 発明者の追加は、本来は表 研次、笠間 泰彦、畠山 力三、平  
田 孝道の4名の発明者を記載すべきところ、出願を急ぐあまり  
畠山 力三、平田 孝道の2名と、誤ってタイプしたことに起因  
するものです。

【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 IDEAL0006  
【提出日】 平成15年 8月 5日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-103506  
【承継人】  
【識別番号】 502344178  
【氏名又は名称】 株式会社イデアルスター  
【承継人代理人】  
【識別番号】 100088096  
【氏名又は名称】 福森 久夫  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 007467  
【納付金額】 4,200円  
【提出物件の目録】  
【包括委任状番号】 0213743

特願 2003-103506

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[502344167]

1. 変更年月日

2002年 9月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市宮城野区小鶴2-5-32

氏 名

畠山 力三



特願 2003-103506

出願人履歴情報

識別番号

[502344178]

1. 変更年月日

2002年 9月20日

[変更理由]

新規登録

住所

宮城県仙台市青葉区南吉成六丁目6番地の3

氏名

株式会社イデアルスター